

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84111315.2

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 F 15/00**  
**C 07 F 17/00, C 08 F 4/80**  
**C 08 F 10/00**

⑱ Anmeldetag: 22.09.84

⑳ Priorität: 07.10.83 DE 3336500

㉑ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.04.85 Patentblatt 85/16

㉒ Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

㉓ Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

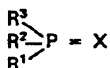
㉔ Erfinder: Ostoja Starzewski, Karl-Heinz A., Dr.  
Jeschitzenweg 10  
D-6368 Bad Vilbel(DE)

㉕ Erfinder: Witte, Josef, Dr.  
Haferkamp 10  
D-5000 Köln 80(DE)

㉖ Erfinder: Bartl, Herbert, Dr.  
Eichendorffweg 10  
D-5068 Odenthal(DE)

㉗ Organische Nickel-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.

㉘ Nickel-Verbindungen die durch Umsetzung einer Nickel-(0)-Verbindung, oder einer Verbindung, die in situ in eine Nickel-(0)-Verbindung überführt werden kann, mit einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und mit einer Verbindung der Formel (I)



(I)

hergestellt werden, eignen sich als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

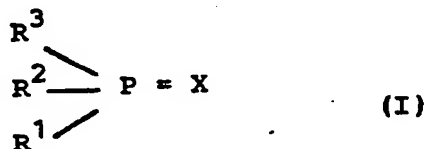
Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

Jo/Th-c

Organische Nickel-Verbindungen deren Herstellung und  
Verwendung als Katalysatoren bei der Polymerisation  
von Olefinen

---

Die Erfindung betrifft Nickel-Verbindungen, die durch  
Reaktion einer Nickel-(O)-Verbindung oder einer Nickel-  
verbindung, die in situ in eine Nickel- (O)-Verbindung  
überführt werden kann, mit einem Addukt oder einem Ge-  
misch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären  
Phosphin und mit einer Verbindung der Formel (I)



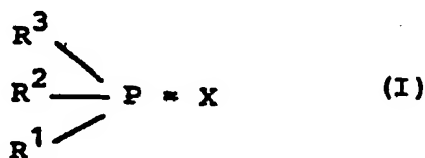
sowie deren Verwendung als Katalysatoren bei der Poly-  
merisation von Olefinen.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 923 206 ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylenwachsen bekannt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Ethylen in einem Lösungsmittelgemisch aus einem aromatischen Kohlenwasserstoff und einem hydroxylgruppenhaltigen Solvens bei einer  
5 Temperatur von 50 bis 100°C und einem Druck von 0,7 bis 350 bar Überdruck mit Hilfe eines Katalysators, bestehend aus a) einer nullwertigen Nickelverbindung und b) einem Addukt und/oder Gemisch aus einer chinoiden Verbindung  
10 und einem tertiären Phosphin polymerisiert.

Es entsteht ein niedermolekulares Polyethylen, die Katalysatoraktivität ist gering, und das Verfahren ist in der Lösungsmittelauswahl sehr beschränkt.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man mit  
15 bestimmten neuen Nickelkatalysatoren diese Nachteile überwinden kann und gezielt Polyolefinwachse, und mittel-, hoch- und ultrahochmolekulare Polyolefinkunststoffe erzeugen kann.

Gegenstand der Erfindung sind demgemäß Nickel-Verbindungen, die durch Reaktion einer Nickel-(O)-Verbindung oder einer Nickelverbindung, die in situ in eine Nickel-(O)-Verbindung überführt werden kann mit einem Addukt oder  
 5 einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und mit einer Verbindung der Formel (I)



in der  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup>

unabhängig voneinander gegebenenfalls durch Halogen, Hydroxi, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkoxi, Nitro oder C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryloxi substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, ferner C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-aryl, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alkenyl, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl und C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Aryl-C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-cycloalkyl, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, gegebenenfalls substituiertes Phenoxi oder Alkoxi  
 10  
 15  
 20 R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> Wasserstoff, Silyl, Halogen, Cyano oder R<sup>1</sup> und

X O, NR<sup>4</sup> oder  $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ \text{C} \\ \text{R}^6 \end{array}$  bedeuten,  
 herstellbar sind.

Geeignete tertiäre Phosphine entsprechen der Formel (II)



worin

5  $R^7$ ,  $R^8$  und  $R^9$  unabhängig voneinander, gegebenenfalls durch  
Halogen, Hydroxi,  $C_1-C_{20}$ -Alkoxi oder  $C_6-C_{12}$ -  
Aryloxi substituiertes  $C_1-C_{20}$ -Alkyl,  $C_6-C_{12}$ -  
Aryl,  $C_2-C_{30}$ -Alkenyl oder  $C_3-C_8$ -Cycloalkyl,  
10 ferner  $C_6-C_{12}$ -Aryl- $C_1-C_{20}$ -alkyl,  $C_1-C_{20}$ -  
Alkyl- $C_6-C_{12}$ -aryl, Halogen, Hydroxi,  $C_1-C_{20}$ -  
Alkoxi oder  $C_6-C_{12}$ -Aryloxi bedeuten.

Als chinoide Verbindungen kommen o- oder p-chinoide Ver-  
bindungen der Benzol- und Naphthalinreihe sowie Anthrachi-  
none in Frage, die noch substituiert sein können.

15 Beispielhaft seien p-Benzochinon, Chloranil, 1,4-  
Naphthochinon und 9,10-Anthrachinon genannt.

Bevorzugte Reste  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  sind  $C_1-C_6$ -Alkyl, Cyclo-  
hexyl, Phenyl, Toly, Benzyl, Di- $C_1-C_4$ -alkylamino, Phenoxy  
und Methoxy.

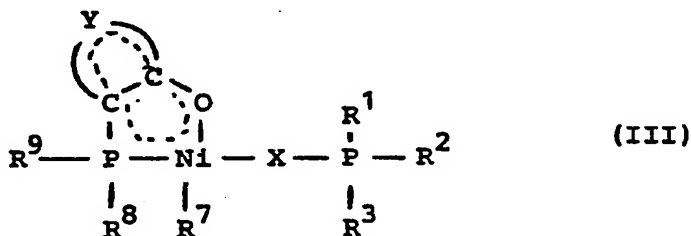
Bevorzugte Reste  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  sind Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl, Phenyl,  $C_1$ - $C_4$ -Alkylphenyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Trimethylsilyl, Chlor und Cyano.

5  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  sind vorzugsweise Cyclohexyl, Phenyl Tölyl, Benzyl, Vinyl und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

Als Nickel-(O)-Verbindungen seien beispielhaft Ni(cyclo-octadien)<sub>2</sub> und Ni(allyl)<sub>2</sub> genannt.

10 Als Nickelverbindungen, die in situ in Nickel(O)-Verbindungen überführt werden können seien beispielsweise aufgeführt: Ni-acetylacetonat, Ni-octanoat und Ni-stearat angeführt, die mit Hilfe von üblichen Reduktionsmitteln wie Boranat, Alanat, Aluminiumalkylen oder Lithiumorganylen reduziert werden können.

15 Die erfindungsgemäßen Nickel-Verbindungen stehen nach den vorliegenden Erkenntnissen mit der Formel (III)



worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und X die vorstehend genannte Bedeutung besitzen und  
 20 Y für die restlichen Glieder eines hydroxisubstituierten aromatischen Systems steht,

in Einklang.

Bevorzugt werden pro Mol Nickel-(0)-Verbindung je 1 - 4 Mole der chinoiden Verbindung und des tertiären Phosphins und 1 - 4 Mole der Verbindung der Formel (I) eingesetzt, besonders bevorzugt pro Mol der Nickel-(0)-Verbindung 1 Mol chinoide Verbindung, sowie tertiäres Phosphin und 1 Mol der Verbindung der Formel (I).

Die Umsetzungstemperatur beträgt 0 - 100° C, insbesondere 20 - 70° C.

10 Die Reaktion wird unter Ausschluß von Sauerstoff, vorzugsweise in einem Lösungsmittel das gegenüber den Reaktanten inert sein muß, wie Benzol, Toluol, Cyclohexan und n-Hexan, durchgeführt.

15 Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator gewöhnlich ohne Isolierung direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt. Das Reaktionsgemisch kann auch filtriert werden, wobei das Filtrat, das den Katalystaoor enthält, zur Polymerisation eingesetzt werden kann. Der Katalysator kann auch durch Einengen der Reaktionsmischung oder durch Einengen und/oder Abkühlen des Filtrates isoliert werden.

20 Es ist auch möglich, den Katalysator in Anwesenheit der zu polymerisierenden Olefine herzustellen.

25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind gut transportierbar, gut dosierbar, und in einer Vielzahl von Lösungsmitteln katalytisch wirksam und in weitem Temperaturbereich und in weitem Druckbereich aktiv.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Nickel-Verbindungen als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen, insbesondere von Ethen.

- 5 Die Menge der verwendeten Nickel-Verbindung ist nicht kritisch. Typische Katalysatorkonzentrationen liegen zwischen  $10^{-2}$  bis  $10^{-4}$  Mol pro Liter. Die Menge an Katalysator, bezogen auf Ethen, liegt im Bereich von 0,005 bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gewichtsprozent.
- 10

Für die Polymerisation von Olefinen mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich folgende Verfahrensweisen:

- 15 a) Vorlegen des festen, gelösten oder suspendierten Katalysators (oder seiner Komponenten), Zugabe des Olefins, dann Aufheizen
- b) Vorlegen des Olefins, Injektion der Katalysator-Lösung bzw. -Suspension (oder seiner Komponenten)
- 20 c) kontinuierliches Dosieren der Katalysator-Lösung oder -Suspension (oder seiner Komponenten) bei vorgegebenen gewünschten Polymerisations-Bedingungen (Druck, Temperatur) zum Olefin.

Die Polymerisation kann in einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel bzw. Suspensionsmittel durchgeführt werden, wobei

25 beispielsweise Aliphaten wie n-Hexan, Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylol, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Ester wie Essigsäureethylester, Säureamide wie Dimethylformamid und Ether wie Tetrahydrofuran in Frage kommen.



Die Polymerisation kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Die Polymerisationstemperatur beträgt bevorzugt 20 bis 200°C, insbesondere von 60 bis 130°C.

- 5 Der anzuwendende Olefindruck beträgt mindestens 1 bar, bevorzugt sind 5 bis 1000 bar.

Beispiel 1

- Der erfindungsgemäße Katalysator aus 2 mmol Bis-cyclooctadien-nickel-(0), aus 2 mmol des Triphenylphosphin- p-Benzochinon-Adduktes und aus 2 mmol der Komponente I der nachstehenden Tabelle in 50 ml Toluol wird in den vorbereiteten Autoklaven injiziert, der 1 l Lösungsmittel enthält. Nach 1 bis 3 Stunden Polymerisationszeit läßt man abkühlen, entspannt den Autoklaven, und isoliert das feste Polyethylen durch Filtration. Das Filtrat wird gaschromatographisch untersucht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer läßt sich die Menge der Oligomeren auswiegen. Die niedrigsiedenden Anteile sind daher in den angegebenen Ausbeuten (Summe aus Polymeren und Oligomeren) bzw. den berechneten Aktivitäten (mol umgesetztes Ethen pro mol Nickel) nicht berücksichtigt.

Der nachfolgenden Tabelle sind die Reaktionsbedingungen und -ergebnisse zu entnehmen. Dabei bedeuten:

- A) Komponente der Formel I
- 20 B) Art des Lösungsmittels
- C) Ethendruck  $[bar]$
- D) Temperatur  $[^{\circ}C]$
- E) Polyethenausbeute (Prozentanteil an Oligomeren)
- F) Katalysatoraktivität (mol Ethen pro Mol Ni)
- 25 G) Polyethenschmelzpunkt  $[^{\circ}C]$
- H) Grenzviskosität  $\eta$  in Tetralin bei  $140^{\circ}C$   $[dl/g]$
- I) Dichte  $\rho$   $[g/cm^3]$

Tabelle

Le A 20 365

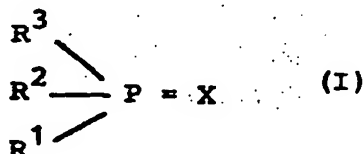
Bei- spiel	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	$(C_6H_5)_3P=O$	Cyclohexan	100	65-85	723 (0)	12911	132	9,60	0,968
2	$(C_6H_5O)_3P=O$	"	100	60-100	965 (0)	17232	135	5,85	0,960
3	$(CH_3)_3P=O$	"	100	75-80	709 (0)	12661	136	4,29	0,968
4	$[CH_3]_2N_3P=O$	"	100	90	826 (0)	14750	134	2,43	0,972
5	$(CH_3O)_3P=O$	"	100	90-100	830 (0)	14821	130	1,40	0,969
6	$(C_6H_5)_3P=N-C(CH_3)_3$	"	100	100	648 (0)	11571	130	3,28	0,971
7	$(C_6H_5)_3P=N-Si(CH_3)_3$	"	100	90	540 (0)	9643	133	3,15	0,973
8	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	"	100	100	1143 (0)	20411	129	2,14	0,966
9	$(C_6H_5)_3P=CH-C(CH_3)=CH_2$	"	100	90-100	735 (0)	13125	129	1,50	0,964
10	$(C_6H_5)_3P=CH-CH=C(CH_3)-C_6H_5$	"	100	90-100	735 (0)	13125	132	3,40	0,964
11	$(C_6H_5)_3P=CH-C_6H_5$	"	100	90	515 (0)	9196	134	2,90	0,971
12	$(C_6H_5)_3P=C(C_6H_5)_2$	"	100	110-120	725 (0)	12946	130	1,52	0,970
13	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	n-Hexan	100	100	933 (0)	17732	132	1,80	0,966
14	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	Toluol	100	80-100	673 (0)	12018	132	2,05	0,969
15	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	Essigsäure- methylester	100	100	915 (0)	16339	122	0,21	0,945
16	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	Aceton	100	100	583 (0)	10411	115	0,16	0,955
17	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	Dimethylfor- amid	100	100	105 (6)	1875	122	0,12	0,964
18	$(C_6H_5)_3P=CH-CH_3$	Methanol	100	80	455 (4)	8125	79	0,02	-

0137389

- 10 -

Patentansprüche

1. Nickel-Verbindungen, die durch Reaktion einer Nickel-  
(O)-Verbindung oder einer Nickelverbindung, die in  
situ in eine Nickel-(O)-Verbindung überführt werden  
kann, mit einem Addukt oder einem Gemisch aus einer  
chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin  
und mit einer Verbindung der Formel (I)



in der  
 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander gegebenenfalls  
durch Halogen, Hydroxi,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkoxy,  
Nitro oder  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryloxi substitu-  
iertes  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -Alkenyl,  
 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl oder  $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Cycloalkyl,  
ferner  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkyl,  
 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Aryl- $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ -alkenyl,  
 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -Alkyl- $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -aryl,  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -  
Alkyl- $\text{C}_3\text{-C}_8$ -cycloalkyl und  $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -  
Aryl- $\text{C}_3\text{-C}_8$ -cycloalkyl, Di- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -al-  
kylamino, gegebenenfalls substitu-  
iertes Phenoxi oder Alkoxi

$\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  Wasserstoff, Silyl, Halogen, Cyano  
oder  $\text{R}^1$  und

X O,  $\text{NR}^4$  oder  $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ \text{C} \\ \text{R}^6 \end{array}$  bedeuten,

herstellbar sind.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, wobei

$R^1, R^2$  und  $R^3$   $C_1-C_6$ -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl, Toly1, Benzyl, Di- $C_1-C_4$ -alkylamino, Phenoxy oder Methoxy

5  $R^4, R^5$  und  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1-C_6$ -Alkyl, Phenyl,  $C_1-C_4$ -Alkylphenyl, Chlorphenyl, Nitrophenyl, Trimethylsilyl, Chlor und Cyano bedeuten,

das tertiäre Phosphin der Formel (II)



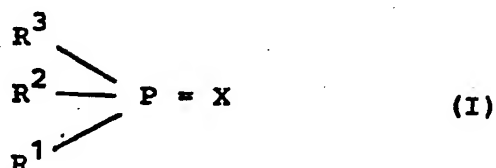
entspricht, worin

$R^7, R^8, R^9$  Cyclohexyl, Phenyl, Toly1, Benzyl, Vinyl und  $C_1-C_4$ -Alkyl bedeuten

15 und als chinoide Verbindung eine gegebenenfalls substituierte o- oder p-chinoide Verbindung der Benzol- oder Naphthalinreihe oder Anthrachinon eingesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung von Nickel-Verbindungen gemäß Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
20 daß man eine Nickel-(O)-Verbindung oder eine Verbindung, die in situ in eine Nickel-(O)-Verbindung überführt werden kann, mit einem Addukt oder einem

Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und mit einer Verbindung der Formel (I)



- 5        worin  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, unter Ausschluß von Sauerstoff, umgesetzt.
4.        Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man pro Mol Nickel (0)-Verbindung 1 bis 4 Mole  
10        der chinoiden Verbindung, des tertiären Phosphins und der Verbindung (I) einsetzt.
5.        Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 0 bis 100°C in einem inerten Lösungsmittel durchführt.
- 15        6.        Verwendung der Nickelverbindungen gemäß Ansprüchen 1 und 2 als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.
- 20        7.        Verwendung der Nickelverbindungen gemäß Ansprüchen 1 und 2 als Katalysatoren bei der Polymerisation von Ethen.

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑰ Anmeldenummer: 84111315.2

⑲ Anmeldetag: 22.09.84

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 07 F 15/00**  
**C 07 F 17/00, C 08 F 4/80**  
**C 08 F 10/00**

③① Priorität: 07.10.83 DE 3336500

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.04.85 Patentblatt 85/16

⑥⑧ Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 25.09.85

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: **BAYER AG**  
**Konzernverwaltung RP Patentabteilung**  
**D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)**

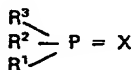
⑦② Erfinder: **Ostoja Starzewski, Karl-Heinz A., Dr.**  
**Jeschzenweg 10**  
**D-6368 Bad Vilbel(DE)**

⑦② Erfinder: **Witte, Josef, Dr.**  
**Haferkamp 10**  
**D-5000 Köln 80(DE)**

⑦② Erfinder: **Bartl, Herbert, Dr.**  
**Eichendorffweg 10**  
**D-5068 Odenthal(DE)**

⑤④ Organische Nickel-Verbindungen, deren Herstellung und Verwendung als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.

⑤⑦ Nickel-Verbindungen die durch Umsetzung einer Nickel-(O)-Verbindung, oder einer Verbindung, die in situ in eine Nickel-(O)-Verbindung überführt werden kann, mit einem Addukt oder einem Gemisch aus einer chinoiden Verbindung und einem tertiären Phosphin und mit einer Verbindung der Formel (I).



(I)

hergestellt werden, eignen sich als Katalysatoren bei der Polymerisation von Olefinen.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0137389

Nummer der Anmeldung

EP 84 11 1315

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
D, Y	DE-A-2 923 206 (CHEMISCHE WERKE HÜLS AG) * Insgesamt *	1-7	C 07 F 15/00 C 07 F 17/00 C 08 F 4/80 C 08 F 10/00
P, Y	EP-A-0 101 927 (BAYER AG) * Insgesamt *	1-7	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			C 07 F 15/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-05-1985	Prüfer BESLIER L.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**